

〈研究論文(學術)〉

아세테이트 나노섬유에 의한 니코틴/타르의 흡착

최창남¹ · 조용준 · 장미화 · 조성용*

전남대학교 섬유공학과, *전남대학교 환경공학과

Adsorption of Nicotine/Tar by Acetate Nano Fiber

Chang Nam Choi¹, Yong Jun Cho, Mi Hwa Chang,
and Sung Yong Cho*

Department of Textile Eng., Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

*Department of Environmental Eng., Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received May 3, 2005/Accepted July 26, 2005)

Abstract—In order to prepare acetate nano filter for the adsorption of nicotine/tar in tobacco, acetate nano fiber was fabricated by electrospinning from acetate solution dissolved in acetone/DMAc(2/1). Above a critical polymer concentration(15%), the nano fiber was formed. The average diameter of nano fiber was decreased with the applied voltage and increased with the feeding rate. Appropriate spinning condition was considered to be 15wt% polymer concentration, 11.25kV applied voltage, 0.6ml/h feeding rate, and 13-15cm TCD. Using the nano fiber, acetate nano filter was fabricated. It showed good nicotine/tar adsorption ability compared with general tobacco filter. It was considered that the increase of surface area and the development of microporous structure in filter was much affected to the adsorption of nicotine/tar.

Keywords : acetate nano fiber, electrospinning, nicotine, tar, adsorption

1. 서 론

최근 여러 산업분야에서 나노기술(nanotechnology, NT)의 발전과 더불어 섬유산업에서도 나노섬유의 제조에 대한 관심이 많아지고 있으며, 나노섬유를 제조할 수 있는 전기방사에 대한 관심이 급증하고 있다^{1,4)}. 전기방사란 고분자 용융체 또는 고분자 용액에 전기적인 힘을 이용하여 나노크기의 직경을 가지는 섬유를 제조하는 공정이다. 기존의 용융방사, 건식 및 습식방사와 같은 방법은 고분자 용액을 기계적인 힘을 사용하여 섬유를 제조하는데 비해 전기방사는 정전기적인 힘을 이용하고 있다. 전기방

사는 수 nm~수천 nm 크기 초극세 섬유의 제조가 가능하고 섬유의 생성과 동시에 3차원의 네트워크 구조로 융착되어 적층된 형태의 다공성 웹 형태로 제조가 가능하다. 따라서, 이 나노섬유 웹은 기존 섬유에 비해 부피 대비 표면적 비가 지극히 높고, 높은 기공도를 지니고 있다. 또한 매우 적은 양으로도 섬유를 얻을 수 있으며, 제조장치 및 제조 공정이 매우 간단하다는 장점들이 있다.

한편, 전세계에서 해마다 담배가 원인이 되는 질병으로 250만의 사람이 죽는다. 이 사망자의 수는 매일 20대의 만석된 점보제트 여객기가 추락해서 생기는 희생자의 수와 맞먹는다. 선진국에서 폐암에 의한 사망의 최소한 80%, 만성기관지염에 의한 사망의 75%, 심장병에 의한 사망의 25%는 권(卷)

¹Corresponding author. Tel. : +82-62-530-1772 ; Fax. : +82-51-530-1779 ; e-mail : cnchoi@chonnam.ac.kr

연초와 연결되어 있다.

담배 앞에는 약 12종류의 알칼로이드가 있는데, 가장 대표적인 것은 니코틴이다. 담배를 처음 피우거나 너무 많이 피웠을 때 가벼운 구토증·현기증·두통이 생기는 것은 니코틴이 신경을 마비시키기 때문이다. 담배 연기 속에 있는 니코틴은 소량이면 중추 신경을 자극하고 모세혈관을 수축시켜 혈압을 높이며 심장 운동을 촉진한다. 그 결과 맥박이 빨라져 심장에서 나오는 혈액의 양이 증가한다. 또 침의 분비가 늘고 위의 운동이 증가한다. 이것은 니코틴이 노르아드레날린 호르몬의 분비를 촉진하기 때문이다. 그러나 니코틴의 양이 증가하면 역효과가 일어나 위의 운동을 줄이고 임산부의 경우에 태반의 혈액 흐름을 방해한다. 니코틴의 양이 매우 많을 경우에는 신경이 마비되어 죽는다.

담배를 피우면 필터나 파이프가 검게 변하는데, 이것은 담뱃진인 타르 때문이다. 타르는 200종 이상의 화합물을 함유하고, 담배가 약 880°C로 연소할 때 작은 입자로 연기 속에 존재한다. 전자현미경으로 관찰하면, 연기 1mℓ 속에 0.01~1.0μm의 입자가 100만 개 이상 들어있다. 사람이 호흡을 할 때 기관지 표면에 있는 점막의 섬모는 먼지를 잡아 밖으로 내보내는 작용을 하는데, 크기가 10μm 이상인 입자는 가래와 함께 밖으로 나오지만, 입자의 크기가 1μm 전후이면 60% 이상이 폐 속으로 그대로 들어간다. 타르 속의 발암 물질은 현재 15종류가 밝혀졌는데, 그 중 가장 해로운 것은 3,4-벤조피렌 또는 벤즈-α-피렌이라는 탄화수소로서 유명한 발암 물질이다.

이와 같은 니코틴 및 타르를 제거하기 위하여 담배에는 필터가 부착되어 있는데, 필터로는 활성탄, 제오라이트와 같은 다공성물질 및 섬유집합체 물질이 단독으로 또는 병렬로 사용된다. 섬유집합체로 사용되는 물질은 주로 셀룰로오스로부터 유도되는 반합성섬유인 아세테이트 섬유이다. 필라멘트를 접속하여 권축을 부여한 형태로써, 니코틴 및 타르의 여과능력이 좋고 흡습성이 양호하여 입술에 닿는 감촉이 우수하다고 알려져 있다.

본 연구에서는 나노섬유를 제조하여 담배의 필터링 효과를 극대화시키기 위하여 아세테이트를 정전방사할 때 인가전압, TCD(tip to collector distance, 방사구에서 집전판까지의 거리), 유출속도의 효과에 대해 검토하였다. 그리고 정전방사하여 얻은

부직포형태의 시료를 사용하여 필터를 제조한 다음, 아스피레이터를 이용하여 사람이 직접 흡입할 때와 동일한 조건을 필터에 적용하여 담배필터로써의 효과를 비교하여 보았다.

2. 실험 및 방법

2.1 재료 및 정전방사

본 실험에서 사용한 아세테이트(39.8% acetyl content, 평균분자량 약30,000)는 Aldrich에서 구입하여 사용하였으며 아세톤/DMAc(2/1)혼합 용매에 용해시킨 후에 syringe pump에 주입하고, 정전방사 장치의 전압, TCD, 권취속도 등을 조정하면서 정전방사를 실시하였다. 얻어진 부직포 웹을 80°C로 11시간 진공 건조시켰다.

2.2 필터의 제조

길이 1cm, 질량 0.06g의 시판용 담배필터를 담배에서 분리하여 직경 0.9cm의 유리관에 삽입하여 제조하였다. 또한 흡착능을 비교하기 위하여 정전방사를 통하여 제조한 아세테이트 나노섬유를 사용하여 위와 동일한 조건으로 필터를 제조하였다.

2.3 섬유표면 형태관찰

전기방사된 나노섬유의 표면형태는 광학현미경으로 관찰하였다. 한편 제조된 필터의 형태는 주사전자현미경(JSM-5400, Japan)을 사용하여 시료에 백금을 진공증착한 후 2,000배로 확대하여 관찰하였다.

2.4 니코틴/타르 흡착량 측정

필터부분을 제거한 시판용 담배 1개비를 위와같은 방법으로 제조한 아세테이트 나노섬유 필터 및 시판용 담배필터의 유리관 한쪽에 각각 삽입하여 고정시키고, 유리관의 다른 한쪽은 아스피레이터에 연결하였다. 담배에 불을 점화시킨 후에 아스피레이터로 담배연기를 필터로 흡입시키고, 필터에 흡착된 니코틴/타르를 10ml 물로 6시간 동안 추출한 용액의 농도를 가시-자외선 분광광도계(UV-Vis Spectrophotometer : UV-2101 PC, Shimadzu, Japan)로 용액의 최대흡수파장(λ_{max})인 266nm에서 측정하여 흡착량을 측정하였다.

3. 결과 및 검토

3.1 전기방사조건에 따른 섬유형성

3.1.1 방사원액의 농도 및 인가전압

전기방사시 모세관 끝에 위치한 고분자 용액은 중력과 표면장력 사이에 평형을 이루면서 반구형으로 방울을 형성하며 매달려 있게 된다. 전기장이 부여될 때 이 반구형 방울 표면에 전하 또는 쌍극자 배향이 공기층과 용액의 계면에 유도되고, 전하 또는 쌍극자 반발로 표면장력과 반대되는 힘을 발생시킨다. 그 결과 모세관 끝에 매달려 있는 용액의 반구형 표면은 Taylor cone으로 알려진 원추형 모양으로 늘어나게 되고, 어떤 임계 전기장세기에서 반발 정전기력이 표면장력을 극복하게 되면서 하전된 고분자 용액의 Jet가 Taylor cone 끝에서 방출된다. 이 Jet는 용액의 점도가 낮을 경우 표면장력 때문에 미세 방울로 붕괴된다. 그러나, 용액의 점도가 높을 경우 Jet는 붕괴되지 않고 집전판을 향하여 공기 중을 날아가면서 용매가 증발하게 되고 집전판에는 하전된 고분자 연속상 섬유가 쌓이게 된다. 아세테이트의 경우에 사용할 수 있는 가장 보편적인 용매는 아세톤이지만 아세톤의 비점이 너무 낮아 방사과정 중에 용매가 너무 쉽게 증

발하여 방사가 자주 중단되었기 때문에 아세톤/DMAc(2/1) 혼합용매를 사용하였다. Fig. 1에 TCD를 13cm, 토출속도를 1.0ml/h로 고정하고, 농도가 13wt%인 용액을 사용하여 전기방사할 때 인가전압에 따라 형성된 섬유의 형상을 나타내었다. 그림을 보면 인가전압의 크기에 관계없이 섬유상으로 형성되지 못하고, 물방울 모양의 비드 형태로 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 전술한 바와같이 용액의 농도가 낮을 때는 점도가 낮고 표면장력이 너무 커서 인가된 전압이 고분자 용액의 표면장력을 극복하지 못하였기 때문으로 생각된다. 따라서 고분자용액의 농도를 증가시켜 전기방사를 실시하여 보았다. Fig. 2는 TCD를 13cm, 토출속도를 1.0ml/h로 고정하고, 농도가 15wt%인 경우에 인가전압에 따라 형성된 섬유의 형상이다. 앞서의 경우보다 비드 형상이 줄어들고 섬유상으로 형성이 많이 되어 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 Fig. 3은 TCD를 13cm, 토출속도를 1.0ml/h로 고정하고, 농도가 17wt%인 경우에 인가전압에 따른 섬유의 형상으로써, 모든 전압에서 비드의 형상을 거의 찾아 볼 수 없었다. Table 1에 인가전압에 따르는 직경의 변화를 나타내었는데 직경은 0.7~0.8 μ m 정도였으며, 인가전압이 증가할수록 섬유의 직경이 감소하는 경향을 보였다.

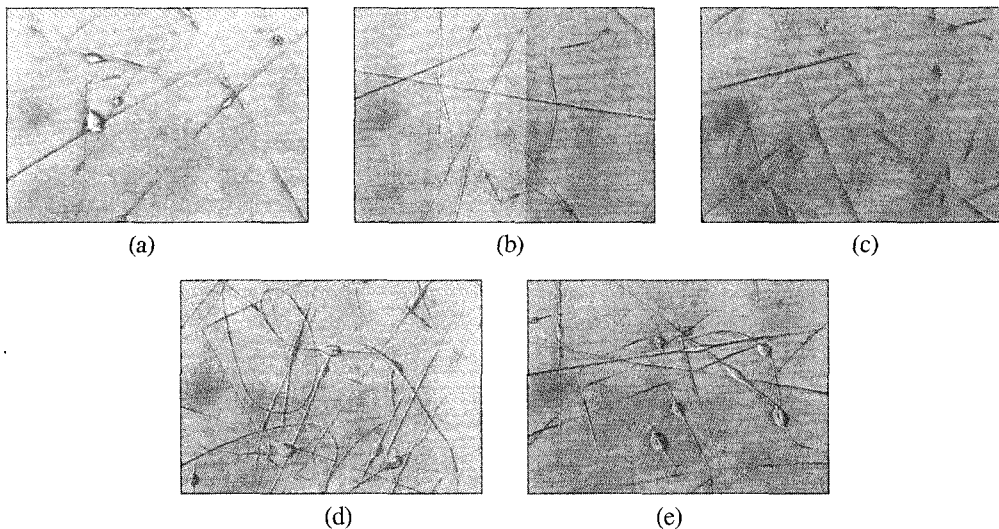


Fig. 1. Optical microscope photographs ($\times 200$) of acetate fibers electrospun out of 13% polymer solution at various applied voltages ;
 (a) 10kV (b) 11.25kV (c) 12.5kV (d) 13.75kV (e) 15kV

Table 1. Average diameters of acetate fibers electrospun out of 17% polymer solution at various applied voltages

Applied voltage	10kV	11.25kV	12.5kV	13.75kV	15kV
Average diameter	0.80 μ m	0.76 μ m	0.73 μ m	0.72 μ m	0.71 μ m

Jet가 집전판을 향해 날아가는 과정에서 Jet의 탄도는 굽어지거나 방향이 바뀌기도 한다. 또한, Jet는 비행중에 가늘어지게 되고 표면에 전하가 밀집되면서 전하반발력에 의해 초기 하나의 Jet는 더욱 작은 여러 필라멘트로 분열된다. 즉, 전기방사에 의해 매우 가는 섬유가 제조되는 원인은 Jet가 집전판을 향해 날아가는 과정에서 Jet가 신장되어 가

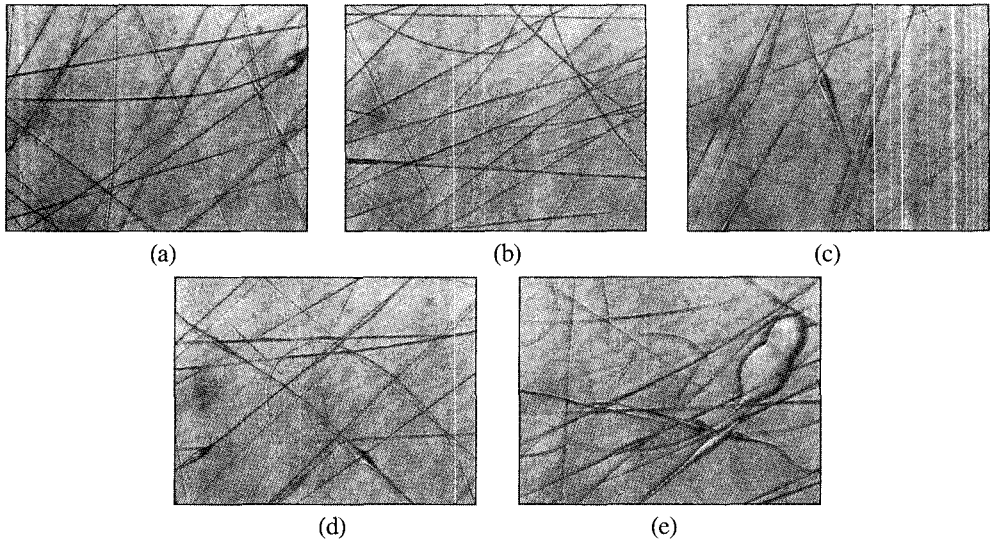


Fig. 2. Optical microscope photographs ($\times 200$) of acetate fibers electrospun out of 15% polymer solution at various voltages ; (a) 10kV (b) 11.25kV (c) 12.5kV (d) 13.75kV (e) 15kV

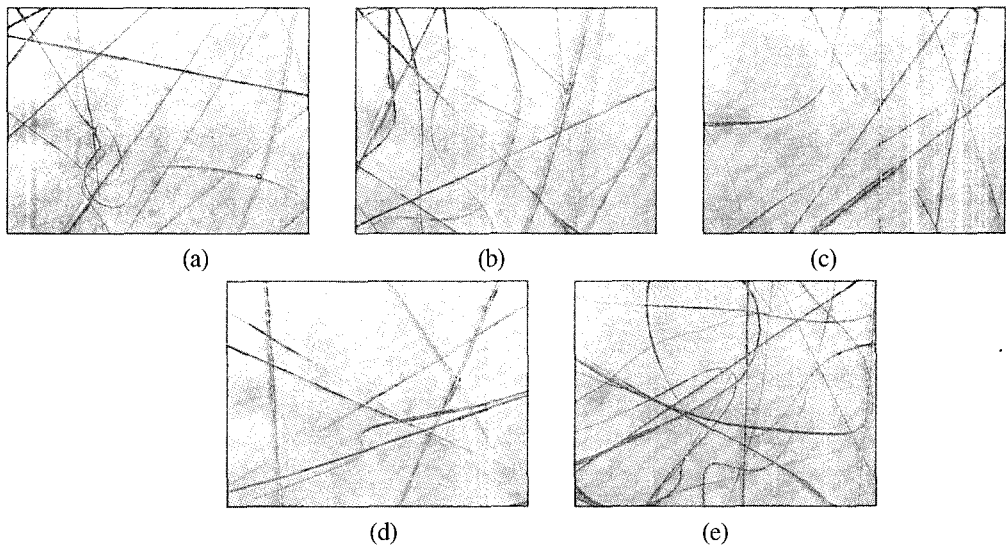


Fig. 3. Optical microscope photographs ($\times 200$) of acetate fibers electrospun out of 17% polymer solution at various voltages ; (a) 10kV (b) 11.25kV (c) 12.5kV (d) 13.75kV (e) 15kV

늘어지고, 높은 전기장에서는 매우 빠른 whipping의 결과로 하나의 Jet가 수많은 필라멘트로 분열되기 때문이다^{5,7)}. 따라서 전압이 높아질수록 섬유 직경이 감소한 것으로 생각된다.

3.1.2 토출속도

전기방사에 의한 나노섬유의 굵기에 영향을 미치는 요인으로는 용액의 농도 및 인가전압 이외에도 토출속도 및 전극간 거리(tip to collector distance, TCD)의 영향이 있다. Fig. 4는 용액농도를 15wt%, 인가전압을 11.25kV, TCD를 13cm로 고정하고 토출속도에 따라 형성된 섬유의 광학현미경 사진이다.

모두 연속적인 방사가 가능하였고, 비드가 거의 없는 섬유를 제조할 수 있었다. Table 2에 토출속도에 따른 직경의 변화를 나타내었는데 직경은 0.6~0.8 μ m 정도였으며, 토출속도가 크면 섬유의 직경이 증가하는 경향을 보였다.

3.1.3 TCD

Fig. 5는 농도를 15wt%, 인가전압을 11.25kV, 토출속도를 0.6ml/h로 고정하고, TCD 변화에 따른 섬유의 형상이다.

TCD가 7cm과 10cm인 경우에는 형성된 섬유

에 약간의 비드가 발생하였는데, 이는 TCD가 너무 짧아 용매가 증발하지 못하였기 때문으로 생각되며, TCD가 13cm와 15cm에서는 비드가 거의 발생하지 않았다. Table 3에는 TCD에 따르는 직경의 변화를 나타내었는데, TCD에 따른 섬유 직경의 변화는 보이지 않았다. 위와같은 결과를 종합해 볼 때 acetate의 전기방사 최적 조건은 용매로 acetone과 DMAc를 2:1로 혼합하여 사용하고 농도 15%, 전압 11.25kV, 토출속도 0.6ml/h, TCD 13~15cm로 생각되었다. 이렇게 얻어진 섬유를 건조하여 용매를 모두 증발시켜 필터 제조용 나노섬유 웹을 얻을 수 있었다.

3.2 니코틴/타르 흡착제거능

제조한 나노섬유를 사용하여 전술한 실험 방법으로 필터를 제조하였으며, 담배에 불을 붙이고 5초 동안 연기를 흡입한 필터를 10ml의 물에 넣고 6시간 동안 상온에서 니코틴/타르를 추출한 용액의 UV-흡수스펙트럼을 Fig. 6에 나타내었다. 최대 흡광도는 266nm 부근에서 나타났으며, 일반필터의 흡광도는 0.88 정도인데 비하여 나노 필터의 경우에는 1.75 정도로서 흡광도가 훨씬 크게 나타났다.

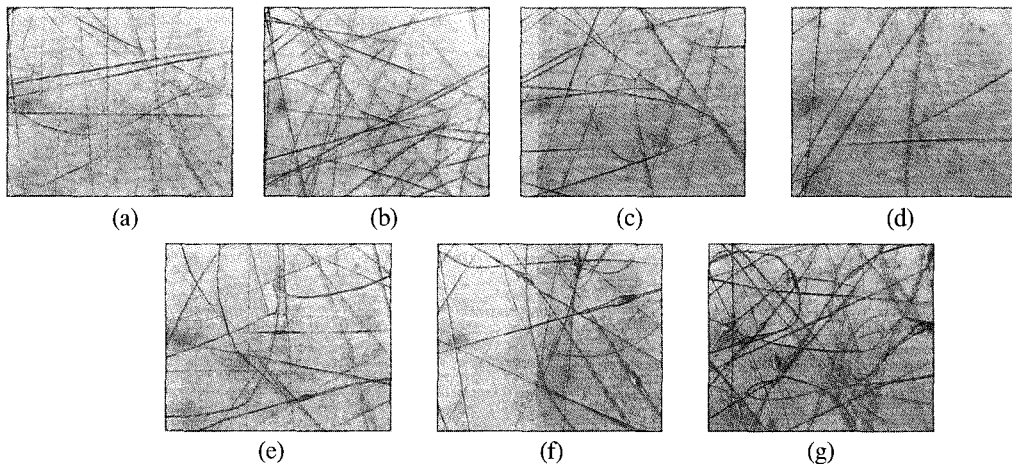


Fig. 4. Optical microscope photographs ($\times 200$) of acetate fibers electrospun out of 15% polymer solution at various feeding rates ; (a) 0.6ml/h (b) 0.8ml/h (c) 1.0ml/h (d) 1.2ml/h (e) 1.5ml/h (f) 2.0ml/h (g) 3.0ml/h

Table 2. Average diameters of acetate fibers electrospun out of 15% polymer solution at various feeding rates

Feeding rate	0.6ml/h	0.8ml/h	1.0ml/h	1.2ml/h	1.5ml/h	2.0ml/h	3.0ml/h
Average diameter	0.65 μ m	0.68 μ m	0.72 μ m	0.72 μ m	0.74 μ m	0.78 μ m	0.78 μ m

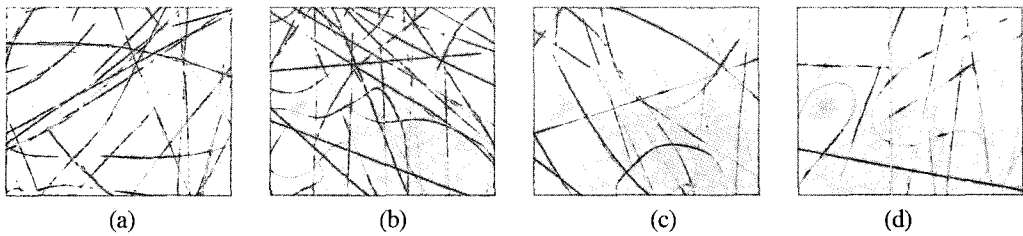


Fig. 5. Optical microscope photographs ($\times 200$) of acetate fibers electrospun at various TCDs; (a) 7cm (b) 10cm (c) 13cm (d) 15cm

Table 3. Average diameters of acetate fibers electrospun at various TCDs

TCD	7cm	10cm	13cm	15cm
Average diameter	0.73 μm	0.69 μm	0.72 μm	0.76 μm

이를 흡착된 무게로 환산하면 각각 0.17mg과 0.34mg으로써 나노필터의 경우에 니코틴/타르에 대한 흡착성이 크게 증가한 것을 확인할 수 있었다.

연기를 흡입한 시간에 따른 경향을 알아보기 위하여 나노필터와 담배필터에 각각 5초, 10초, 15초 동안 각각 흡입시킨 경우의 UV-흡수스펙트럼을 Fig. 7과 8에 각각 나타냈으며, 이를 흡착량으로 환산하여 Fig. 9에 나타내었다. 흡입시간이 길어질수록 흡착량이 많아지고, 같은 시간대에서 나노필터의 경우에 흡착량이 훨씬 많은 것을 알 수 있다. 한편 Fig. 10에는 나노필터의 길이에 따른 경향을 나타내었는데, 예상한 바와같이 길이가 길어 이를 흡착된 무게로 환산하면 각각 0.17mg과 0.34mg으로써 나노필터의 경우에 니코틴/타르에 대한 흡착성이 크게 증가한 것을 확인할 수 있었다.

이와 같은 결과들은 나노섬유 필터의 니코틴/타르 흡착능이 훨씬 우수하다는 것을 의미하는 것이다. 담배필터에 의한 니코틴/타르의 흡착은 실리카겔, 활성탄과 같은 다공성 흡착재에 의한 흡착 메커니즘과 유사하다⁸⁾. Fig. 11은 담배를 흡입하기 전, 후에 나노섬유의 SEM 사진을 나타내었는데 미세섬유들이 서로 엉킴으로 인하여 미세공이 잘 발달되어 있는 것을 확인할 수 있으며, 담배를 흡입한 후에는 미세섬유 표면이 약간 검게 변한 것으로 보아 니코틴/타르를 비롯한 담배의 화합물들이 섬유표면에 흡착된다는 것을 알 수 있었다. 아세테이트 섬유와 니코틴/타르 사이에는 강한 화학결합이 작용할만한 가능성이 없기 때문에 흡착은 약한 제2차 결합력에

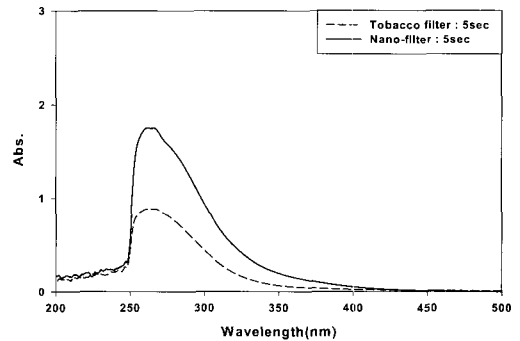


Fig. 6. UV-Vis absorbance of solution extracted from nano fiber filter and tobacco filter.

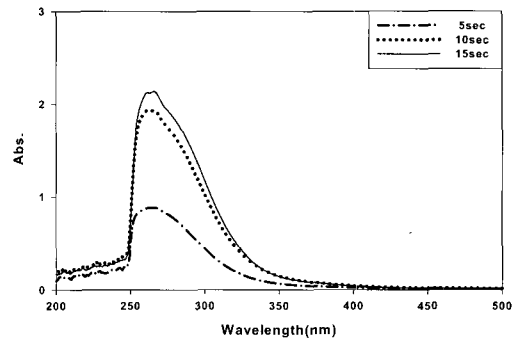


Fig. 7. UV-Vis absorbance of solution extracted from tobacco filter with filtering time.

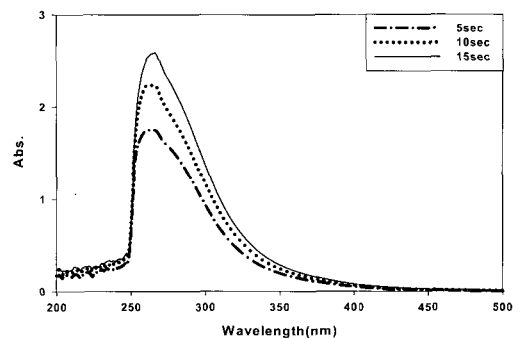


Fig. 8. UV-Vis absorbance of solution extracted from nano fiber filter with filtering time.

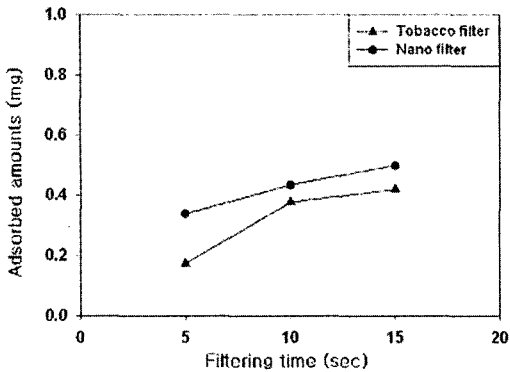


Fig. 9. Adsorbed amount of nicotine/tar in nano fiber filter and tobacco filter according to filtering time.

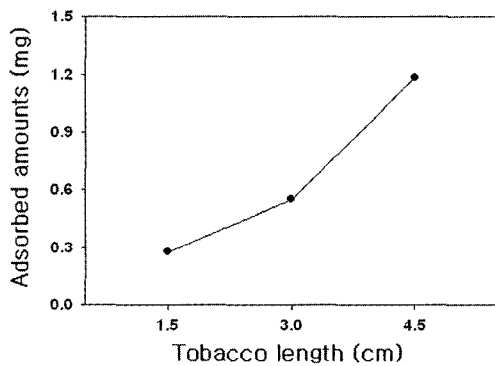


Fig. 10. Adsorbed amount of nicotine/tar in nano fiber filter and tobacco filter according to tobacco length.

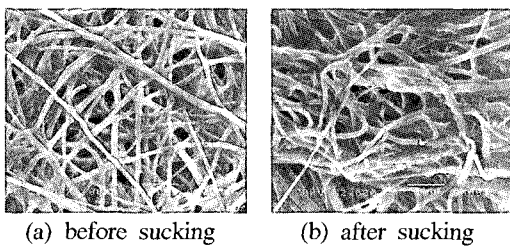


Fig. 11. SEM microphotographs($\times 2000$) of filter prepared from acetate nano fibers after sucking the tobacco smoke.

의한 물리적 흡착이 일어날 것으로 보인다. Fig. 12와 13을 보면 나노섬유의 직경은 약 $1\mu\text{m}$ 정도이나 담배필터용 섬유는 약 $30\mu\text{m}$ 정도로서 나노섬유의 굵기가 대단히 섬세한 것을 알 수 있으며, 이와같은 섬유를 사용하여 제조된 필터는 단위 무게당 섬유자체의 표면적이 클뿐만아니라

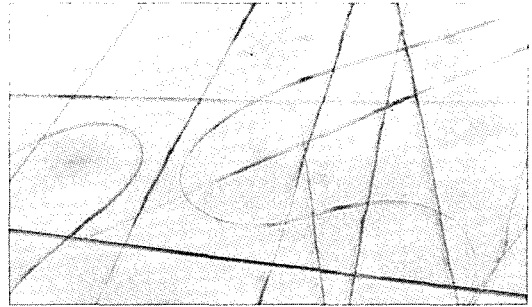


Fig. 12. Optical microscope photograph($\times 200$) of acetate nano fiber prepared by electro-spinning.



Fig. 13. Optical microscope photograph($\times 200$) of acetate fiber used as tobacco filter.

미세공이 잘 발달되어, 그 결과 흡착재와 피흡착재가 서로 접촉할 기회가 많으므로 니코틴/타르가 섬유표면에 물리적으로 많이 흡착되었다고 생각되었다.

4. 결론

아세테이트를 아세톤/DMAc(2/1) 혼합용매에 용해한 용액을 정전방사할 때 용액의 농도가 15% 이상에서 나노섬유의 제조가 가능하였으며 인가전압이 증가할수록 토출속도가 작을수록 섬유의 직경이 감소하였다. 나노섬유를 사용하여 제조한 필터는 담배연기에 함유된 니코틴/타르의 흡착능이 우수하였으며, 이는 섬유 직경이 감소함에 따라 비표면적의 증가하고, 제조된 필터의 미세공이 잘 발달한 데 기인하는 것으로 생각된다.

감사의 글

이 논문은 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-Y00316)

참고문헌

1. D.H. Reneker and I. Chun, Nanometre diameter fibers of polymer, produced by electrospinning, *Nanotechnology*, **7**, 216(1996).
2. J. S. Kim and D. H. Reneker, Mechanical properties of composites using ultrafine electrospun fibers, *Polymer Composites*, **20**, 124(1999).
3. C.J. Buchko, L.C. Chen, Y. Shen, and D.C. Martin, Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films, *Polymer*, **40**, 7397(1999).
4. H. Fong, D.H. Reneker and I. Chun, Beaded nanofibers formed during electrospinning, *Polymer*, **40**, 4585(1999).
5. D.H. Reneker, A.L. Yarine, H. Fong, and S. Koombhongse, Bending stability of electrically charged liquid jets of polymer solution in electrospinning, *J. Applied Physics*, **87(9)**, 4531(2000).
6. D.H. Reneker, W. Kataphinan, A. Theron, E. Zussman, and A.L. Yarin, Nanofiber garlands of polycaprolactone by electrospinning, *Polymer*, **43**, 6785-6794(2002).
7. Y.M. Shin, M.M. Hohman and G.C. Rutledge, A whipping fluid jet generated submicron polymer fiber, *Applied Physic Letters*, **78(8)**, 149(2001).
8. D.M. Ruthven, "Principles of adsorption and adsorption processes", Chap.1, John Wiley & Sons, 1984.